

10633-US-PA

**一、發明名稱：**

一種可改善乳化丙烯酸感壓粘著劑性能之乳液型改質劑

An emulsion type modifier for improving emulsion acrylic pressure sensitive adhesives properties

**二、發明人：**

楊斌彥 P. Y. YOUNG

ID : A101582182

住址：台北市敦化南路一段二四七巷一0號三樓

Floor 3th, No. 10, Lane 247, Sec. 1, Dun Hua South Rd.,  
Taipei City, Taiwan, R.O.C.

高啟林 C. L. KAO

ID : J101742408

住址：台北市石牌路二段九十五號十一樓

Floor 11th, No. 95, Sec. 2, Shi Pai Rd., Taipei City, Taiwan,  
R. O. C.

李佩玲 PEI LING LEE

ID : A220145790

住址：台北縣樹林市保順街一0一號四樓

Floor 4th, No. 101, Bao Shun Rd., Shu lin City, Taipei,  
Taiwan, R.O.C.

林昭佑 CHAO YO LIN

ID : L122593648

住址：台北縣中和市景平路七十一之七號十五樓之一

Floor 15-1th, No. 71-7, Jing Ping Rd., Zhong He City, Taipei,  
Taiwan, R.O.C.

**三、申請人：**

四維企業股份有限公司 FOUR PILLARS ENTERPRISE Co., Ltd.

ID : 11222009

住址：台北縣三重市光復路一段六十一巷十二號

No. 12, Lane 61, Sec. 1, Kuang Fu Rd., San Chung City, Taipei,  
Taiwan, R.O.C.

代表人：楊斌彥

P. Y. YOUNG

**四、中文摘要：**

本發明係有關一種可改善乳化丙烯酸感壓粘著劑性能之乳液型改質劑，其包括(a)順丁烯二酸酯單體 15~35 重量份；(b)乙烯基酯單體 15~35 重量份；(c)甲基丙烯酸酯單體 35~65 重量份；相對於(a)+(b)+(c)總量而言，(d)乙醯氨基官能基單體 0.1~2.0 重量份；(e)非離子界面活性

10633-US-PA

劑 0.1~2.0 重量份；(f)陰離子界面活性劑 0.4~3.0 重量份。乳化丙烯酸感壓粘著劑添加本發明之乳液型改質劑，可提升其鋼板粘著力、聚乙烯(PE)粘著力、環狀初期力及保持力。

The invention relates to emulsion type modifier for improving emulsion acrylic pressure sensitive adhesives properties, which comprising (a) 15 to 35phr diester of a dicarboxylic acid, (b) 15 to 35phr (part per hundred) vinyl esters, (c) 35 to 65phr alkyl acrylates, on the base of the total weight of (a)+(b)+(c), (d) 0.1 to 2.0phr acetoacetoxy functional monomer, (e) 0.1 to 2.0phr nonionic surfactant, (f) 0.4 to 3.0phr anionic surfactant. The emulsion acrylic pressure sensitive adhesives combined with this emulsion type modifier, can improve its steel peel adhesion、PE peel adhesion、loop tack and holding power.

## 五、發明說明：

### 【發明背景】

一般而言，乳化丙烯酸感壓粘著劑之使用，對於低表面能之基材如聚烯烴類(polyolefin)之表面粘著性較差。所以，往往需要添加增粘樹脂(tackifiers)以改善其粘著性能。增粘樹脂通常以松香樹脂/rosin resins)作為乳化丙烯酸感壓粘著劑為代表。因松香樹脂來源為從松樹中提煉得到的一種酸性天然樹脂，其松樹易受到產地不同、氣候變化及品種差異等條件影響，造成所提煉出之松香樹脂品質不穩定；又乳化丙烯酸感壓粘著劑與松香樹脂相容性問題，松香樹脂添加過量時，容易造成粘膠物性下降。為此，本發明提供了一種高穩定性、耐候性佳、低添加量即可達高效增粘效果之乳液型改質劑，以取代目前傳統上使用市售之松香樹脂。

### 【發明概述】

本發明乳液型改質劑作為乳化丙烯酸感壓粘著劑之增粘樹脂使用，其乳液型改質劑組成包括：(a)6~12碳原子順丁烯二酸酯(diester of a dicarboxylic acid)單體15~35重量份(part per hundred, 簡稱phr)；(b)2~16碳原子乙烯基酯(vinyl esters)單體15~35phr；(c)4~8碳原子丙烯酸酯(alkyl acrylates)單體35~65phr；相對於(a)+(b)+(c)總量而言，(d)乙醯氯乙酸基(acetoacetoxy)單體0.1~2.0phr；相對於(a)+(b)+(c)總量而言，(e)非離子界面活性劑0.1~2.0phr；相對於(a)+(b)+(c)總量而言，(f)陰離子界面活性劑0.4~3.0phr。本發明乳液型改質劑之平均粒徑在0.1~0.4  $\mu\text{m}$ ，玻璃轉移溫度(Tg)在-30~-50°C，固體成份範圍在50~70重量%。

10633-US-PA

本發明之乳液型改質劑添加入乳化丙烯酸感壓粘著劑混合後，可提升其鋼板粘著力( steel peel adhesion)、聚乙烯(PE)粘著力( PE peel adhesion)、環狀初期力(loop tack)及保持力(holding power)，添加使用量相對於乳化丙烯酸感壓粘著劑為5~30phr。

#### 【發明之詳細說明】

本發明之目的為提供一種乳液型改質劑，用來添加於乳化丙烯酸感壓粘著劑，其可提升粘著力、環狀初期力及保持力。

本發明中乳液型改質劑是以一種乳化聚方法所製成，其組成包括：

(a)具有含4~12碳原子順丁烯二酸酯 (diester of a dicarboxylic acid)單體，含量為15~35phr，其可為順-丁烯二酸二辛酯或順-丁烯二酸二丁酯；

(b)具有含2~16碳原子乙烯基酯(vinyl esters)單體，含量為15~35phr，其可為乙烯基丁酸鹽、丙烯乙酸酯、乙烯基異丁酸鹽或醋酸乙烯酯；

(c)具有含4~8碳原子丙烯酸酯 (alkyl acrylates) 單體，含量為35~65phr，其可為丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2乙基己酯、丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸丁酯；

(d)具有含乙醯氧乙酸基(acetoacetoxy)單體，相對於(a)+(b)+(c)總量而言，含量0.1~2.0phr，其可為乙醯氧基乙基甲基丙烯酸乙酯或乙醯氧基乙基甲基丙烯酸丁酯。

本發明之乳液型改質劑，為使在乳化聚合進行時以達到安定效果、高反應率，及最終品質之成膜性、耐水性，可選用不同類型之界面活性劑之混合組成。其包括陰離子型及非離子型界面活性劑之混合組成，所佔比例為總單體0.5~5.0phr。

(e) 其中非離子型界面活性劑如：聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚乙二醇烷基酚醚、脂肪酸山梨酯或聚乙二醇脂肪酸山梨酯，使用量為總單體0.1~2.0 phr。

(f)陰離子型界面活性劑如：十二烷基苯磺酸鈉、十二烷基磺酸鈉、磺酸基-十二烷基苯基醚二鈉、磺酸基琥珀酸-n-十八酯二鈉或聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸銨，使用量為總單體0.4~3.0phr。

(g).去離子水，60~70 phr。

本發明的乳液型改質劑單體組成可藉由至少一個以上之啟始劑 (initiator)參與反應，相對於(a)+(b)+(c)總量而言為0.1~2.0 phr，啟始劑可為過硫酸鈉、過硫酸銨或過硫酸鉀。本發明在反應槽中進行乳化聚合反應之單體，可在界面活性劑及啟始劑存在下，加溫受熱而開始反應，形成乳膠粒子，反應槽溫度50°C~90°C，反應時間5~10小時。4~12碳原子順丁烯二酸酯 (diester of a dicarboxylic acid)單體、2~16碳原

10633-US-PA

子乙烯基酯(vinyl esters)單體、4-8碳原子丙烯酸酯(alkyl acrylates)單體及乙醯氧乙酸基(acetoacetoxy)單體、非離子型界面活性劑、陰離子型界面活性劑及啟始劑之添加方式可採用連續式添加及分批式添加。本發明乳液型改質劑產物之平均粒徑在0.1~0.4  $\mu\text{m}$ ，Tg在-30~-50°C，固體成份範圍50~70重量%。

本發明之另一目的為提供一種感壓粘著劑，組成包括乳化丙烯酸感壓粘著劑100重量份(phr)與如申請專利範圍第1項之乳化改質劑5~30重量份(phr)所構成。

本發明乳液型改質劑與乳化丙烯酸感壓粘著劑可進行不同比例之混合，相對於乳化丙烯酸感壓粘著劑而言，其使用量為5~30phr，可有效的提升乳化丙烯酸感壓粘著劑之鋼板粘著力、聚乙烯(PE)板粘著力、環狀初期力及保持力。(參照表三)

#### 乳液型改質劑之製備

##### 實施例1

首先將44g去離子水與0.25g聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸銨(NH<sub>4</sub> polyoxethyene nonyl phenyl ether sulfate，中日合成公司)均勻攪拌製備成A溶液。

另取76.7g去離子水、2.9g聚氧乙烯壬基苯基醚(polyoxethyene nonyl phenyl ether，中日合成公司)、12.9g聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸銨、157.3g丙烯酸-2乙基己酯單體、102.6g順-丁烯二酸二辛酯單體、85.5g醋酸乙稀酯單體及1.0g乙醯氨基乙基甲基丙烯酸乙酯單體，經均勻攪拌製備成B溶液。

另取87.5g去離子水、1.8g碳酸氫鈉及0.9g過硫酸鉀，經均勻攪拌製備成C溶液。

另取20.5g去離子水及0.9g過硫酸鉀，經均勻攪拌製備成D溶液。上述A、B、C及D溶液可分別製備。

將A溶液及D溶液(其總量1/2)倒入乳化聚合設備，其包括：攪拌器、溫度計、加熱器、迴流冷凝管、五頭燒瓶中。加熱至70°C時，將B溶液(其總量1/10)與1/2D溶液混合，分別在20~30分鐘內喂入完畢。然後升溫至80°C，其餘B溶液(9/10)及C溶液分別在240分鐘喂入完畢。然後將溫度升至85°C並且維持90分鐘後冷卻至室溫。所得乳液型改質劑之固體成份為59.5%，pH值為5.2，粘度為23000cps，物性如表一所示。

##### 實施例2

依前述實施例1之操作，僅將B溶液中2.9g聚氧乙烯壬基苯基醚改用2.6g聚氧乙烯辛基苯基醚(polyoxethyene octyl phenyl ether，中日合成公

10633-US-PA

司)。所得乳液型改質劑之固体成份為59.0%，pH值5.1，粘度為22800cps，物性如表一所示。

表一、本發明產物之物性

物性	實施例1產物	實施例2產物
粒徑大小(μm)	0.16	0.15
固體成份(%)	59.5	59.0
粘度(cps)	23000	22800
鋼板粘著力(kg/in)	1.70	1.65
PE板粘著力(kg/in)	1.20	1.15
環狀初期力(kg/in)	1.70	1.68
保持力(min)	8000	7800

上膠條件: 聚酯薄膜厚度25 μm; 膠厚為22 μm

表二、乳化丙烯酸感壓粘著劑(石梅公司:PS-8105)之粘著物性:

物性	乳化丙烯酸感壓粘著劑 (石梅公司:PS-8105)產物
固體成份(%)	60.0
粘度(cps)	100
鋼板粘著力(kg/in)	0.96
PE板粘著力(kg/in)	0.26
環狀初期力(kg/in)	1.30
保持力(min)	630

上膠條件: 聚酯薄膜厚度25 μm; 膠厚為22 μm

本發明實施例1產物、實施例2產物及乳化丙烯酸感壓粘著劑之物性，分別依前述測試方法進行，所得結果如表一及表二所示。

#### 測試方法

1. 固体成份: 取一稱盤記錄該稱盤重量(a)，取0.5g乳膠(b)置於該稱盤上，將稱盤移置150°C烘箱內，時間為1小時，然後取出稱其重量(c)。

公式: 固體成份(%)={ (c-a)/b } × 100

2. 粘度: Brook field 粘度計，25°C，4#轉速棒/30rpm。

3. 鋼板粘著力: 依照ASTM D-1000標準。

10633-US-PA

4. PE板粘著力：依照ASTM D-1000標準。
5. 環狀初期力：樣品尺寸為25x 200mm，膠面朝下，頭尾兩端25mm重疊形成環狀，使膠帶下方與鋼板恰好接觸後停止，再以300mm/min之速度上升，計算膠帶離開鋼板時之最大粘著力，此單位換位為kg/in。
6. 保持力：依照PSTC-7膠帶測試標準，樣品尺寸為25x 25mm粘貼於鋼板，荷重為1公斤，紀錄滑落時之時間，以分鐘(min)表示。

**功效試驗：**

將本發明實施例1產物與乳化丙烯酸感壓粘著劑(石梅公司編號PS-8105)產品，分別依不同比例混合均勻攪拌後，塗佈於聚酯薄膜(厚度25 μm; 膠厚為22 μm)，經由80°C/5分鐘乾燥後，置於25°C/65RH(相對濕度)24小時，測試鋼板粘著力、PE板粘著力、環狀初期力及保持力，所得結果如表三所示。

**表三、功效試驗結果**

物性	實施例一產物 / 乳化丙烯酸感壓粘著劑(phr)			
	0/100	5/100	20/100	30/100
鋼板粘著力(kg/in)	0.96	1.16	1.20	1.35
PE板粘著力(kg/in)	0.26	0.45	0.78	1.12
環狀初期力(kg/in)	1.30	1.36	1.49	1.50
保持力(分鐘)	630	2500	3410	5890

上膠條件：聚酯薄膜厚度25 μm; 膠厚為22 μm

由表三功效試驗結果可知，乳化丙烯酸感壓粘著劑添加本發明乳液型改質劑，可提升粘著物性(鋼板粘著力、PE板粘著力、環狀初期力及保持力)。本發明為一項具有產業上利用性、新穎性及進步性，請頒賜專利。

以上實施例僅用來舉例說明本發明之目的、技術內容、特點及功效，並非用來侷限本發明之範疇。

**六、申請專利範圍：**

1. 一種可改善乳化丙烯酸感壓粘著劑性能之乳液型改質劑，其組成包括：
  - (a) 6~12碳原子順丁烯二酸酯單體15~35 重量份；
  - (b) 2~16碳原子乙烯基酯單體15~35 重量份；
  - (c) 4~8碳原子丙烯酸酯單體35~65 重量份；
  - (d) 乙醯氯乙酸基單體0.1~2.0 重量份；
  - (e) 非離子界面活性劑0.1~2.0 重量份；
  - (f) 陰離子之界面活性劑0.4~3.0 重量份；及
  - (g) 去離子水60~70 重量份；

10633-US-PA

其中(a)、(b)與(c)合計為100重量份，(d)、(e)、(f) 與(g)係相對於(a)+(b)+(c)總量而言。

2. 如申請專利範圍第1項之乳液型改質劑，其中4~12碳原子順丁烯二酸酯單體可為順-丁烯二酸二辛酯或順-丁烯二酸二丁酯。

3. 如申請專利範圍第1項之乳液型改質劑，其中2~16碳原子乙烯基酯單體可為乙烯基丁酸酯、丙酸乙烯酯、乙烯基異丁酸酯或醋酸乙烯酯。

4. 如申請專利範圍第1項之乳液型改質劑，其中4~8碳原子丙烯酸酯單體可為丙烯酸丁酯、丙烯酸-2乙基己酯、丙烯酸癸酯或丙烯酸異辛酯。

5. 如申請專利範圍第1項之乳液型改質劑，其中乙醯氨基乙酸基單體可為乙醯氨基乙基甲基丙烯酸乙酯或乙醯氨基乙基甲基丙烯酸丁酯。

6. 如申請專利範圍第1項之乳液型改質劑，其中非離子界面活性劑可為聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚乙二醇烷基酚醚、脂肪酸山梨酯或聚乙二醇脂肪酸山梨酯。

7. 如申請專利範圍第1項之乳液型改質劑，其中陰離子界面活性劑可為十二烷基苯磺酸鈉、十二烷基磺酸鈉、磺酸基-十二烷基苯基醚二鈉、磺酸基琥珀酸-*n*-十八酯二鈉或聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸鈸。

8. 一種感壓粘著劑，其組成包括：

乳化丙烯酸感壓粘著劑100重量份；及

如申請專利範圍第1項之乳化改質劑 5~30重量份。